

äther der Aethylreihe auf die Natriumessigäther constatirt haben, nämlich die Bildung von Carboacetonkohlenensäureäthern, konnte bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natriumessigäther nicht beobachtet werden. Bei meinen Versuchen hätten sich eventuelle Zersetzungsproducte, also in diesem Falle die Benzylacetonkohlenensäureäther, in den hoch siedenden Antheilen finden müssen, doch liess eine sorgfältige Untersuchung keine Spur derselben erkennen. Wie gesagt, gab die hochsiedende Fraction der Reactionsmasse eine nach der Verseifung durch Salzsäure ausgeschiedene Säure, deren Krystallmasse sich als vollkommen homogen erwies — eben die vorhin erwähnte Dibenzylessigsäure.

Aus diesem Versuch erhellt, dass Benzylchlorid, welches nach seiner Structur und Eigenschaften sowohl der Fettsäurereihe wie der aromatischen Reihe zuzurechnen ist, in seinem Verhalten gegen Natriumessigäther sich wesentlich von dem Verhalten der Halogenäther der Aethylreihe unterscheidet.

Ein Vorkommen des Fasergypses am Condensations-Coaksthurme der Salzsäure und über die Entstehungsweise desselben.

Von **Dr. M. A. Kollarits.**

Die letzten Weihnachtsferien benützte ich um meinen Schülern ein Bild einer Schwefelsäurefabrik zu geben und fuhr deshalb nach Uetikon am Zürichsee in jene Fabrik, welche unter der vortrefflichen Leitung der Herren Gebrüder Schnorf steht, und welche in den »Berichten über chemische Grossindustrie der Wiener Weltausstellung«, ver-

fasst von Herrn Professor Beilstein, einer sehr lobenswerthen Erwähnung sich erfreute.

Als wir unter andern Sehenswürdigkeiten der Fabrik auch bei dem Condensationsthurme für Salzsäure ankamen, war ich nicht wenig überrascht an den äusseren Wänden desselben eine eigenthümliche Substanz wahrzunehmen, welche von ferne gesehen der einer sublimirten Schwefelmasse ähnlich schien. Ich brach mit Hülfe einer Brechstange mehrere Stücke ab und war nicht wenig erstaunt, in denselben ein prachtvoll in Nadeln krystallisirendes Mineral wenn wir es so nennen wollen, zu sehen.

Was den äusseren Habitus des Mineralen anbelangt, so glaube ich in den folgenden mineralogischen Eigenschaften denselben festsetzen zu müssen.

Das Mineral erscheint nämlich in linearen Krystalloiden, welche zu einer radialgestellten krystallinischen Aggregation sich vereinigen. Die Krystalloide sind Nadelchen, welche einen Seidenglanz besitzen. Die Farbe des ganzen Minerals ist etwas gelb, schwefelgelb; Strich weiss; Härte 2—2,3; fettig anfühlend; besitzt keinen Geschmack. Die Krystalloide befinden sich in radialer, faseriger Anordnung, oder in und mit einander verwachsen, über einer erdigen Masse aufgewachsen, und scheinen direkt aus dieser hervorgegangen zu sein; sie sind jedoch von dieser Unterlage genau und scharf getrennt. Das Mineral kommt an den äusseren Wänden des Thurmes vor und zwar in verschiedenen Höhen, vorwiegend aber am Sandsteinsockel, und erscheint wie eine Efflorescens an demselben. Dabei sitzen sie so fest an den Wänden, dass ihre Lostrennung nur mit einiger Kraftanstrengung bewerkstelligt werden kann.

Die chemische Untersuchung war in folgender Weise ausgeführt. Die krystallinischen Partien wurden sorgfältig

von der erdigen Unterlage getrennt, beide Theile separat einer qualitativen Analyse unterworfen. Im Glasrohre erhitzt schied sich Wasser ab und Salzsäure von welcher letzterer begreiflicher Weise die ganze Masse impregnirt ist, theils aber an Eisen gebunden vorkommt. In Folge des vorhandenen Chlorides erscheint die Farbe des Mineralen gelb. Im Anfange glaubte ich die Farbe rühre von Schwefel her, doch war es mir nicht möglich weder durch Sublimation noch durch CS_2 solchen abzuscheiden und nachzuweisen.

Sowohl die krystallinischen als auch die erdigen Partien liessen als Resultat auf Gyps schliessen, denn sämtliche Reactionen wie: die schwere Löslichkeit im Wasser, die Krystallisation, der Nachweis von Kalk und Schwefelsäure bestätigen das Vorhandensein von Gyps.

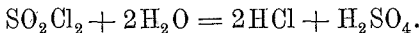
Das Vorkommen des Gypses aber warf sofort die Frage über seine Entstehung auf, um so mehr, da wir ja wissen, dass das Vorkommen des Gypses stets in inniger Beziehung zu seiner Bildungsweise steht. So wird die schwefelsaure Kalkerde, welche ein nie fehlender Bestandtheil der Meerwasser ist, durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Kalksteine erklärt, indem Schwefelsäure die Stelle der Kohlensäure einnimmt. Bischof hat diese Art der Bildung namentlich für die am Aetna auftretenden oft zwischen Kalkschichten innen liegende Gypsmassen überzeugend nachgewiesen.

Dann sehen wir den Gyps indirekt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kalksteine unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes, und auf Kalksilikate enthaltende Gesteine sich bilden (so aus den Laven des Vesuvs). Fr. Hoffmann sah auf der Insel Lipari durch die heissen Schwefelwasserstoff führenden Fumarolen schwarze vulka-

nische Gesteine umgewandelt in eine Thonmasse mit Kieselknollen und voll Gypsblätter, durchsetzt von zahllosen, schneeweissen und blassrothen Adern von Fasergyps; Gesteinswände von 200 Fuss Höhe waren so in eine Gypsablagerung umgewandelt.

Eine dritte Art, wie sich Gyps bilden kann, zeigen Schwefelkies führende Braunkohlenthone und Braunkohlen selbst; besitzen dieselben einigen Gehalt von kohlen-saurem Kalk, so schiessen überall beim Vitrolisiren der Kiese auf ihrer Oberfläche und in Klüften Gypskristalle an.

Diesen Bildungsweisen analog kann jedoch unser vorliegender Gyps nicht entstanden sein, denn es ist kaum anzunehmen, dass bei der Sulfatbildung mit den Salzsäure-dämpfen auch Schwefelsäuredämpfe mitgerissen würden, und sollten sie auch mitgerissen werden, so müssten sie ja sicherlich schon in den zahlreichen Reinigungs-Ballons zurückgehalten worden und daher nicht in den Thurm gelangt sein. Es liesse sich auch die Entstehung des Gypses auf indirektem Wege erklären durch vielleicht entstandenes Schwefeloxychlorid, welches zwar bei Sulfatbildung noch nicht nachgewiesen wurde, das aber wegen des geringen Siedepunktes 77° C und sp. Gew. 1,65, also wegen der grösseren Flüchtigkeit eher in den Thurm gelangen konnte als Schwefelsäure und welches ja bekanntlich beim Zusammentreffen mit Wasser in Schwefelsäure und Salzsäure zerfällt:

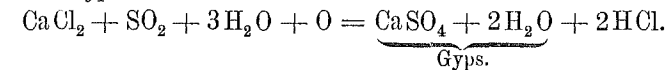


Viel näher liegend war es den Gyps durch Schweflig-säureanhydrit nebst atmosphärischem Sauerstoff entstanden zu erklären, da ja Schweflig-säureanhydrit eine fast nie fehlende verunreinigende Beimengung der Salzsäure ist, wie dies durch Nachweis derselben bestätigt wurde.

Ist diese Anschauung richtig, so sollte sie auch durch das Experiment nachgewiesen werden können. In der That, als ich in concentrirte Lösungen von Chlorkalcium Schwefligsäureanhydrit leitete, konnte man schon nach einigen Tagen ausgeschiedene Blättchen und Nadelchen von gebildetem Gyps beobachten. Der so entstandene schwefelsaure Kalk wurde durch Decantation und Filtration von der Chlorkalcium-Lösung getrennt, gut gewaschen, in Wasser aufgelöst und durch Alkohol abermals ausgefällt und untersucht. Ich glaube, dass der Nachweis von gebildeter Schwefelsäure in der Verbindung den Beweis für die Bildung des Gypses als genügend erachten lässt. Mehrere quantitative Wasserbestimmungen ergaben die Zahl 18,2 bis 18,5 % H_2O . Dass die Menge des Krystallwassers nicht mit der theoretischen des Gypses (20,93) übereinstimmt, ist wahrscheinlich und gewiss ohne Zweifel dem Umstande zuzuschreiben, dass sich neben dem Gyps auch Anhydrit gebildet haben mag.

So hätten wir den einen Faktor zur Bildung des Gypses gefunden; was den zweiten anbelangt, so finden wir denselben in den Backsteinen und dem kalkhaltigen Sandstein, welche das Material zum Thurme liefern.

Die Entstehung des Gypses kann demnach durch folgende Gleichung einen Ausdruck finden. Es bildet sich zuerst durch die Salzsäuredämpfe im Gestein Chlorkalcium und dieses würde dann im Sinne des Experimentes mit Schwefligsäureanhydrit, Wasser sowie atmosphär. Sauerstoff Gyps bilden.



Dass sich in dem vorliegenden Minerale auch nicht in den erdigen Partien schwefelsaure Thonerde vorfindet,

ist leicht zu erklären, wenn wir die grosse Löslichkeit derselben in Betracht ziehen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Gypsbildung von Innen nach Aussen hin erfolgt sein muss, denn dies beweist die Stellung der Krystalle zur erdigen Unterlage.

Zur Kenntniss des Ditolyamins.

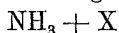
Von

Niclaus Gerber.

E i n l e i t u n g.

Zu den Verbindungen, welche für die theoretische Chemie von bedeutendem Einfluss waren, dürfen wir diejenigen der zusammengesetzten Ammoniake rechnen.

Unter den Theorien, welche über die organischen Basen aufgestellt worden sind, treten zwei von ganz besonderer Bedeutung hervor, welche sich als die Ammoniak- und die Amidtheorie bezeichnen lassen. Die Erstere rührt von Berzelius¹⁾ her, während die Letztere Liebig angehört²⁾. Berzelius vertheidigte die Anwesenheit des Ammoniaks in den organischen Basen: sie müssen seiner Ansicht nach als zusammengesetzte Ammoniake betrachtet werden, in denen sich manigfache Radicale vorfinden und dem ursprünglichen Ammoniakkern zugestellt werden, ohne dabei ihre Eigenschaften wesentlich zu beeinträchtigen. Liebig spricht sich gegen diese Ansicht aus und nimmt in den Amidbasen nur das Radical NH_2 an. In einigen Formeln ausgedrückt lässt sich Berzelius' Theorie durch folgende Formel ausdrücken:



¹⁾ Lehrbuch Bd. V, 15.

²⁾ Handwörterb. d. Chem. I, 699.